

762,048

DERWENT-ACC-NO: 1986-247016

DERWENT-WEEK: 198638

EP 194,904

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of heat hardening coating powder- contg. epoxy!  
resin and polyester resin, by adding catalyst and  
accelerator to polyester

INVENTOR: CANARD, P; DEPLAND, R.; JHASZ, F; MICHELDANS, F

PATENT-ASSIGNEE: ACE DES REFLETS [ACERN], NORSOLOR SA [HOUI], SOC CHIM  
CHARBONNAGES SA [HOUI]

PRIORITY-DATA: 1985FR-0001771 (February 8, 1985)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 194904 A	September 17, 1986	F	015	N/A
CA 1264882 A	January 23, 1990	N/A	000	N/A
CN 8600991 A	August 20, 1986	N/A	000	N/A
DE 3662902 G	May 24, 1989	N/A	000	N/A
DK 8600615 A	August 9, 1986	N/A	000	N/A
EP 194904 B	April 19, 1989	F	000	N/A
FI 8600565 A	August 9, 1986	N/A	000	N/A
FR 2577231 A	August 14, 1986	N/A	000	N/A
JP 61183367 A	August 16, 1986	N/A	000	N/A
NO 8600440 A	September 1, 1986	N/A	000	N/A

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE IT LI LU NL SE AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

CITED-DOCUMENTS: DE 2641108; EP 56356; FR 1391527; FR 2322172; FR 2377434  
; US 3689444

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 194904A	N/A	1986EP-0400190	January 29, 1986
FR 2577231A	N/A	1985FR0001771	February 8, 1985
JP 61183367A	N/A	1986JP0025639	February 7, 1986

INT-CL (IPC): C07D003/66, C08G059/68, C08G063/12, C08K005/00,  
C08L063/00, C08L067/00, C09D003/58, C09D005/00

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 194904A

## BASIC-ABSTRACT:

A heat-hardening powdered coating compsn. comprises a mixt. of epoxy resin and polyester resin, a hardening catalyst and a hardening accelerator, is prepd. by adding the catalyst, comprising Li acetate, Zn acetate, Mg acetate and/or tetraethylammonium bromide, and the accelerator, comprising 2 or 1-methyl-imidazole, 2-phenyl-imidazole, 2-isopropyl-imidazole, or imidazole, to the carboxylated polyester resin.

Pref. the amt. of catalyst is not more than 2.2wt.% (less than 0.8%), and the amt. of accelerator is not more than 0.3% (less than 0.15%), both w.r.t. the carboxylated polyester resin.

USE/ADVANTAGE - For coating films. Coatings have a good surface appearance, with no discolouration, and good mechanical properties. Dispersion of the catalyst and accelerator is better, and avoids yellowing. Hardening is rapid, and at a lower temp.

p. 5, Ex. 1, DGEBA

PUB-NO: EP000194904A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 194904 A1

TITLE: Method for the preparation of powder coating compositions containing epoxy resins and carboxylic polyester resins.

PUBN-DATE: September 17, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MICHEL-DANSAC, FRANCOIS	N/A
CANARD, PIERRE	N/A
DEPLAND, RENE	N/A
JUHASZ, FRANCOIS	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CHARBONNAGES STE CHIMIQUE	FR

APPL-NO: EP86400190

APPL-DATE: January 29, 1986

PRIORITY-DATA: FR08501771A ( February 8, 1985)

INT-CL (IPC): C08G059/68, C09D003/58 , C09D003/66 , C09D005/00

EUR-CL (EPC): C08G059/68 ; C08G059/68

US-CL-CURRENT: 525/438

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O>1. Process for the manufacture of powder coating composition which can be cured hot, consisting of a mixture of epoxide resin and of polyester resin, of a cure catalyst and of a cure accelerator, characterized in that the composition is manufactured by mixing the carboxylated polyester resin containing the cure catalyst and the cure accelerator for the epoxy resin/polyester resin system, the mixture being cured hot, the catalyst added beforehand to the carboxylated polyester resin consisting of lithium acetate, zinc acetate, magnesium acetate or tetraethylammonium bromide employed by itself or in a mixture, the accelerator added beforehand to the carboxylated polyester resin consisting of 2-methylimidazole, 1-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-isopropylimidazole or imidazole.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 194 904**  
**A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86400190.4

(22) Date de dépôt: 29.01.86

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 08 G 59/68**  
**C 09 D 3/58, C 09 D 3/66**  
**C 09 D 5/00**

(30) Priorité: 08.02.85 FR 8501771

(43) Date de publication de la demande:  
17.09.86 Bulletin 86/38

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: Société Chimique des Charbonnages  
Tour Aurore Place des Reflets Cédex no 5  
F-92080 Paris la Défense 2(FR)

(72) Inventeur: Michel-Dansac, François  
18, rue Voltaire  
F-62160 Bully Les Mines(FR)

(72) Inventeur: Canard, Pierre  
14, Bisquet St Lazare  
F-02300 Autreville(FR)

(72) Inventeur: Depland, René  
820, rue du 8 mai  
F-62400 Hinges(FR)

(72) Inventeur: Juhasz, François  
7, rue Maurice Ravel  
F-02300 Chauny(FR)

(74) Mandataire: Rieux, Michel  
C d F Chimie S.A. Service Propriété Industrielle Tour  
Aurore Place des Reflets Cédex no. 5  
F-92080 Paris la Défense 2(FR)

(54) Procédé de préparation des compositions de revêtement en poudre à base d'une résine époxy et d'un polyester carboxyle.

(57) Procédé de fabrication d'une composition de revêtement en poudre à base de résine polyester carboxylé et de résine époxyde, d'un catalyseur et d'un accélérateur.

Procédé selon lequel le catalyseur est constitué d'acétate de lithium, d'acétate de magnésium, d'acétate de zinc ou de bromure de tétraéthyl-ammonium utilisé seul ou en mélange, l'accélérateur est constitué de méthyl-2 imidazole, de méthyl-1 imidazole, d'isopropyl-2 imidazole ou d'imidazole.

Application à la fabrication de films de revêtement.

EP 0 194 904 A1

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition de revêtement en poudre, elle a plus particulièrement pour objet un procédé de fabrication d'une composition à base d'une résine époxy et d'un polyester carboxylé qui peut être thermodurcie rapidement à basse température tout en conduisant à un film présentant de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'un bel aspect de surface.

Les revêtements en poudre ne nécessitent pas la mise en oeuvre de solvants organiques ce qui présente l'avantage de ne pas créer des problèmes de pollution et aussi évite les problèmes d'hygiène et de sécurité lors de la mise en oeuvre. Par ailleurs l'absence de solvant fournit un atout supplémentaire d'économie non négligeable. Malheureusement tous ces avantages sont inhibés par le fait que la mise en oeuvre de ces poudres doit être réalisée à une température de cuisson élevée qui conduit à des films présentant un médiocre aspect de surface ainsi que de faibles propriétés mécaniques. Afin d'élargir le champ d'application des revêtements en poudre, il est souhaitable d'abaisser la température de cuisson ainsi que la durée du traitement thermique afin d'éviter d'une part le brunissement du film, d'autre part la déformation du substrat qui reçoit cette pellicule qui se matérialise par un affaiblissement général des propriétés mécaniques du produit fini. Pour résoudre ces problèmes on peut en réalité jouer uniquement sur trois facteurs : la résine, la composition du catalyseur de durcissement, et la nature de l'accélérateur de durcissement.

Les revêtements en poudre connus jusqu'à présent sont constitués d'un mélange mixte formé du système résine époxy-résine polyester carboxylé. Il est bien connu que ces résines réactives grâce à la présence de groupes époxy et de groupes carboxylé peuvent être thermodurcies à l'aide de catalyseurs de durcissement. Les procédés les plus connus jusqu'à présent consistent à mélanger la résine époxy et la résine polyester carboxylé puis à ajouter le catalyseur de durcissement dans le mélange de résines et à soumettre ensuite ce mélange ternaire à un traitement thermique. Comme catalyseur pour la réaction des groupes époxy et des groupes carboxy on connaît plus particulièrement les composés présentant un azote tertiaire choisis parmi la diméthylbenzylamine, la triéthyléthyldiamine ainsi que les sels d'ammonium quaternaire tels que le chlorure de tétraéthylammonium. Cependant la mise en oeuvre de ces catalyseurs pour la réalisation de compositions de revêtement en poudre présentent les inconvénients de ne pas abaisser suffisamment la température de durcissement et ainsi de provoquer un brunissement du film de peinture. Par ailleurs ils altèrent fortement la surface du film de peinture tout en conduisant à un revêtement présentant des propriétés mécaniques médiocres.

Le besoin se fait donc sentir de disposer de compositions de revêtement à base de résines époxy résine polyester carboxylé qui puissent être thermodurcies le plus rapidement possible et à une température la moins élevée.

5 On a maintenant trouvé le moyen de résoudre ces problèmes tout en obtenant des compositions de revêtement en poudre qui conduisent à des revêtements présentant un bel aspect de surface et de bonnes propriétés mécaniques.

10 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une composition de revêtement en poudre durcissable à chaud constitué d'un mélange de résine époxy et de résine polyester, d'un catalyseur de durcissement et d'un accélérateur de durcissement caractérisé en ce que la composition est fabriquée par mélange de la résine polyester carboxylé contenant le catalyseur de durcissement et l'accélérateur de durcissement du système résine  
15 époxy-résine polyester, le mélange étant durci à chaud, le catalyseur additionné préalablement à la résine polyester carboxylé étant constitué d'acétate de lithium, d'acétate de zinc, d'acétate de magnésium ou de bromure de tétrathylammonium utilisé seul ou en mélange, l'accélérateur additionné préalablement à la résine polyester carboxylé étant constitué de méthyl-2  
20 imidazole, de méthyl-1 imidazole, de phényl-2 imidazole, d'isopropyl-2  
imidazole ou d'imidazole.

Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention la quantité de catalyseur utilisée dans la résine polyester carboxylé est au plus égale à 2,2 % en poids par rapport au poids de la résine polyester carboxylé, la quantité  
25 d'accélérateur étant au plus égale à 0,3 % en poids par rapport au poids de la résine polyester carboxylé.

La mise en oeuvre d'un tel procédé permet d'obtenir des revêtements ne présentant pas de coloration, présentant un bel aspect de surface et de bonnes propriétés mécaniques. Par ailleurs un tel procédé permet d'écourter les temps  
30 de cuisson et d'abaisser la température de cuisson. Par ailleurs on a trouvé que l'addition préalable du catalyseur de durcissement et de l'accélérateur de durcissement à la résine polyester carboxylé permettait une meilleure dispersion et de ce fait évite les phénomènes de jaunissement.

La mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention consiste à ajouter  
35 préalablement pendant la préparation de la résine polyester carboxylé le catalyseur de durcissement et l'accélérateur de durcissement. Le catalyseur de durcissement est constitué d'acétate de lithium, d'acétate de zinc, d'acétate de magnésium ou de bromure de tétraéthylammonium utilisé seul ou en mélange : il est utilisé en quantité au plus égale à 2,2 % en poids et de préférence en  
40 quantité inférieure à 0,8 % en poids par rapport au poids du polyester

carboxylé. On utilise les produits commerciaux acétate de lithium qui cristallise avec deux molécules d'eau ; acétate de magnésium qui cristallise avec quatre molécules d'eau ; l'accélérateur de durcissement est selon l'invention constitué de méthyl-2 imidazole, de méthyl-1 imidazole, de phényl-2 imidazole, d'isopropyl-2 imidazole ou d'imidazole, utilisé en quantité au plus égale à 0,3 % en poids et de préférence inférieur à 0,15 % en poids par rapport au poids de la résine polyester carboxylé.

Selon une caractéristique importante du procédé de l'invention le catalyseur de durcissement et l'accélérateur de durcissement sont ajoutés au mélange résine polyester carboxylé-résine époxy. On a en effet trouvé qu'en opérant dans ces conditions on obtenait un revêtement qui peut être thermodurci à plus faible température, pendant une durée plus faible. Un tel procédé permet de ce fait d'obtenir des revêtements en poudre qui ne sont pas colorés et présentent un bel aspect de surface.

Les polyesters carboxylés mis en oeuvre selon l'invention sont fabriqués en utilisant tous les produits de départ connus pour la fabrication des polyesters carboxylés. De façon avantageuse ces polyesters carboxylés sont fabriqués en utilisant en plus un agent assouplissant connu, par exemple l'acide adipique employé en quantité au plus égale à 15 % en poids par rapport à l'ensemble de tous les autres ingrédients utilisés pour la fabrication des polyesters carboxylés. Les ingrédients qui entrent dans la fabrication des polyesters carboxylés utilisés pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention sont de façon connue choisis parmi au moins un polyol avec un ou plusieurs acides ou anhydrides polycarboxyliques saturés. Comme polyols utilisés, on peut citer l'éthylène-glycol, le néopentylglycol, le propylène-glycol, le di-propylène-glycol, le 1,4 - cyclohexane-diméthanol, le triméthylolpropane, le di-éthylène-glycol, le butane-diol-1,4, le tri-méthylol-propane, le pentaerytritol, le bis-phénol-A propyloxy éthylène ou oxypropylène. Comme acides ou anhydrides polycarboxyliques saturés on peut citer l'acide téréphthalique, l'anhydride trimellitique, isophthalique, tetrahydrophtalique, hexahydrophtalique, succinique ...

Les résines époxy utilisées pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention sont des résines connues préparées par exemple à partir de bis-phénol A et d'épichlorhydrine. De préférence on utilise des résines solides ayant un poids moléculaire compris entre 1 000 et 2 000, un équivalent époxy compris entre 500 et 1 000.

Les résines polyester carboxylé qui conviennent plus particulièrement pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention sont choisies parmi celles qui présentent un indice d'acide de préférence compris entre 60 et 120 et un point de ramollissement compris entre 80 et 120°C : la mise en oeuvre de résines présentant un point de ramollissement supérieur à 120°C provoque des

problèmes à l'extrusion car la résine polyester et la résine époxy ne présentent pas la même viscosité, la mise en oeuvre de résine polyester carboxylé présentant un point de ramollissement inférieur à 80° C conduit à des phénomènes de reprise en masse ce qui provoque des mises en oeuvre difficiles.

5 Pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, on utilise un rapport pondéral du composé époxy au composé polyester carboxylé compris entre 0,6 et 1,5 et de préférence voisin de 1.

Les compositions de revêtements obtenues selon le procédé de l'invention peuvent contenir des additifs connus, tels qu'agent d'étalement, charges,  
10 pigment, agent de résistance aux intempéries etc ... Les compositions sont préparées de façon classique en mélangeant à sec la résine époxy et la résine polyester carboxylé contenant le catalyseur de durcissement et l'accélérateur et les additifs éventuels sur un broyeur ou un mélangeur par exemple, puis on homogénéise le mélange à chaud sur un malaxeur muni d'une vis de rotation.  
15 Après refroidissement le produit obtenu est concassé micronisé à l'aide d'un broyeur puis tamisé. Les compositions en poudre obtenues peuvent être appliquées à divers articles par un procédé classique, tel que revêtement en lit fluidisé, revêtement par projection électrostatique, par pistolage ...

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

20 **EXEMPLE 1**

Dans un réacteur muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une colonne thermostatée on introduit :

124 parties d'éthylène glycol  
1 872 parties de néopentyl glycol  
25 272 parties de 1,4 cyclohexane diméthanol  
134 parties de triméthylol-propane  
3 320 parties d'acide terephthalique  
292 parties d'acide adipique  
6,63 parties d'un sel d'étain vendu sous la marque FASCAT par la  
30 Société M.T. : ce sel est un catalyseur d'estérification.

On fait réagir le mélange réactionnel pendant 10 heures jusqu'à une température de 250°C.

Après refroidissement à 190°C on introduit dans le réacteur :

18 parties d'acétate de lithium  
35 615 parties d'anhydride trimellitique.

On laisse le mélange réactionnel se stabiliser à 180°C pendant 1 heure puis on ajoute 6 parties de méthyl-2 imidazole : le mélange réactionnel est maintenu à cette température pendant 20 minutes.

On obtient une résine polyester carboxylé qui présente les caractéristiques suivantes :

Indice d'acide : 80

Indice d'hydroxyle : 3

5 Point de ramollissement : 111°C.

50 parties en poids de la résine polyester carboxylé obtenue sont mélangées à 50 parties en poids d'une résine époxy solide fabriquée à partir de bis-phénol A et d'épichlorhydrine : cette résine époxy présente un poids moléculaire de 1 770, un équivalent époxy de 810, un indice époxy de 0,128. Au 10 mélange de résines on ajoute 0,36 partie d'un agent d'écoulement (vendu sous la marque MODAFLOW par la Société MONSANTO), et 66,66 parties d'oxyde de titane.

Les ingrédients sont mélangés à sec sur un mélangeur à rouleaux pendant 15 minutes puis homogénéisés à l'état fondu sur un KO-malaxeur de la Société 15 BUSS. Après refroidissement le produit est concassé et micronisé dans un broyeur puis tamisé pour éliminer la fraction supérieure à 100 microns.

On applique la composition de revêtement sur des tôles métalliques dégraissées à l'aide d'un pistolet pour obtenir un film de 50 à 70 microns d'épaisseur. Les propriétés du revêtement sont résumées dans le tableau 1.

#### 20 EXEMPLE 2

L'exemple 1 est répété mais en mettant en 248 parties d'éthylène-glycol, au lieu de 124, 438 parties d'acide adipique au lieu de 292 et 9 parties de méthyl-2 imidazole au lieu de 6.

On obtient une résine polyester carboxylé qui présente les caractéristiques suivantes :

Indice d'acide : 70

Indice d'hydroxyle : 28

Point de ramollissement : 96°C

Cette résine polyester carboxylé est ensuite mélangée avec les mêmes 30 ingrédients utilisés dans l'exemple 1. On obtient un film dont les propriétés sont résumées dans le tableau 1.

#### EXEMPLE 3

L'exemple 2 est répété mais en utilisant 692 parties d'anhydride trimellitique au lieu de 615 et 6 parties de méthyl-2 imidazole au lieu de 9 35 parties.

On obtient une résine polyester carboxylé qui présente les caractéristiques suivantes :

Indice d'acide : 85,8



Indice d'hydroxyle : 1,8

0194904

Point de ramollissement : 103°C

Cette résine polyester carboxylé est ensuite mélangée avec les mêmes ingrédients utilisés dans l'exemple 1. On obtient un film dont les propriétés sont résumées dans le tableau 1.

#### EXEMPLE 4

On réalise à titre comparatif la série d'essais suivants :

a. On prépare une résine polyester carboxylé selon l'exemple 1 à partir des ingrédients suivants :

2 318 parties de propylène glycol

3 735 parties d'acide isophtalique

365 parties d'acide adipique

7,4 parties du même sel d'étain utilisé dans l'exemple 1.

Après réaction selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 on ajoute après refroidissement 960 parties d'anhydride trimellitique.

On obtient une résine polyester qui présente les caractéristiques suivantes :

Indice d'acide : 84

Indice d'hydroxyle : 24

Point de ramollissement : 93°C

Cette résine polyester carboxylé est ensuite mélangée avec les mêmes ingrédients utilisés dans l'exemple 1. On obtient un film dont les propriétés sont résumées dans le tableau 2.

b. La résine polyester carboxylé obtenue dans l'exemple 4a est utilisée pour fabriquer un film : avant la fabrication du film on ajoute au mélange en poudre : polyester carboxylé + résine époxy, 9 parties de méthyl-2 imidazole. Les propriétés du film obtenu sont résumées dans le tableau 2.

c. L'exemple 4b est répété mais en remplaçant la méthyl-2 imidazole par 18 parties d'acétate de lithium. Les propriétés du film obtenu sont résumées dans le tableau 2.

TABLEAU I

NORMES	EXEMPLE	1	2	3
5	Cuis-son { Température (°C) Temps (minutes)	180 25	180 25	180 23
	NFT 30124	Epaisseur (microns)	66	60 64
10	NFT 30019	Emboutissage (mm)	10	> 10
10	ASTM D 523	Brillance % à 60°C	95	93 97
15	ASTM D 2794	Choc Ø 12 mm	74	74
15	ASTM D 2794	(Kg/cm) Ø 16 mm	200	150 200
15	NFT 30039	Touzar Ø 25 mm	> 50	> 50
15	NFT 30040	Pliage du mandrin de 5 mm de diamètre	pas de fissure	pas de fissure
		Temps de gel à 180°C (secondes)	225	311 227

TABLEAU 2

0194904

NORMES	EXEMPLE	4a	4b	4c
5	Cuis-son { Température (°C) Temps (minutes)	180 25	180 20	180 20
	NFT 30124 Epaisseur (microns)	60	60	60
	NFT 30019 Emboutissage (mm)	0,9	6,8	1,1
10	ASTM D 523 Brilliance % à 60°C	> 100	92	92
	ASTM D 2794 Choc $\varnothing$ 12 mm	0	0	0
	ASTM D 2794 (Kg/cm) $\varnothing$ 16 mm	0	0	0
	NFT 30039 Touzart $\varnothing$ 25 mm	0	< 5	0
15	NFT 30040 Pliage du mandrin de 5 mm de diamètre	fis-sures	pas de fis-sure	fis-sures
	Temps de gel à 180°C(secondes)	13 minutes	120	330

**EXEMPLE 5****0194904**

Selon un mode opératoire identique à celui de l'exemple 1 de la demande, on prépare un polyester carboxylé qui présente les caractéristiques suivantes :

- 5       - Indice d'acide : 63,5
- Indice d'hydroxyle : 2,5
- Point de ramollissement : 113°C

10       A 50 parties en poids de la résine polyester ainsi obtenue on ajoute divers catalyseurs en quantité variable et 0,15 partie en poids de méthyl-2 imidazole, 50 parties en poids de la résine polyester carboxylé obtenue sont mélangées à 50 parties en poids de la même résine époxy utilisé dans l'exemple 1 de la demande ainsi qu'avec 1,2 partie en poids du même agent d'écoulement et 50 parties en poids d'oxyde de titane utilisées dans l'exemple 1 de la demande.

15       Après application au pistolet on obtient des revêtements dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 3. Les quantités de catalyseur sont exprimées en % par rapport au poids de la résine.

N O R M E S	P R O P R I E T E S	N A T U R E D U C A T A L Y S E U R			
		Acétate de Zinc 0,10 %	Acétate de magnésium 0,26 %	Bromure de tétra éthyl - ammonium 0,1	
	Cuis- } Température (°C) son- } Temps (minutes)	200 20	200 20	200 20	
NFT 30124	Epaisseur (microns)	55	64	64	
NFT 30019	Emboutissage (mm)	9,2	9,2	9,2	
ASTM D 523	Brillance % (60 °)	85	84	82	
ASTM D 2794	Choc bille ø 16 (kg-cm)	120	160	80	
NFT 30039	Choc Touzart ø 25 (kg-cm)	50 ➤	50 ➤	50 ➤	
NFT 30040	Pilage sur mandrin 5 mm	BON	BON	BON	
	Temps de gel à 180°C (secondes)	97	95	75	

**EXEMPLE 6**

**0194904**

5 L'exemple 4 est répété mais en utilisant uniquement l'acétate de lithium comme catalyseur utilisé en même quantité que dans l'exemple 1 et en mettant en oeuvre divers imidazoles utilisés à raison de 0,1 partie pour 100 parties du mélange de résines.

Le tableau 4 indique les caractéristiques des revêtements obtenus.

Les propriétés sont exprimées selon les mêmes normes indiquées dans le tableau 1

NATURE DE L'ACCELERATEUR	Méthyl-2 Imidazole	Méthyl-1 Imidazole	Phényl-2 Imidazole	Isopropyl-2 Imidazole	Imidazole
Cuisson Température (°C) Temps (minutes)	180 20	180 20	180 20	180 20	180 20
Epaisseur (microns)	40	41	40	45	50
Emboutissage (mm)	10	9,8	9,5	9,5	9,2
Brillance. % (60 °)	96	99	98	98	97
Choc bille Ø 16 (Kg-cm)	200	180	200	150	150
Choc Touzart Ø 25 (Kg-cm)	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 20	≥ 40
Pillage sur mandrin 5 mm	BON	BON	BON	BON	BON
Temps de gel à 180° C (secondes)	225	250	205	233	237

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une composition de revêtement en poudre durcissable à chaud constitué d'un mélange de résine époxyde et de résine polyester, d'un catalyseur de durcissement et d'un accélérateur de durcissement caractérisé en ce que la composition est fabriquée par mélange de la résine polyester carboxylé contenant le catalyseur de durcissement et l'accélérateur de durcissement du système résine époxy-résine polyester le mélange étant durci à chaud, le catalyseur additionné préalablement à la résine polyester carboxylé étant constitué d'acétate de lithium, d'acétate de zinc, d'acétate de magnésium ou de bromure de tétraéthyl-ammonium utilisé seul ou en mélange, l'accélérateur additionné préalablement à la résine polyester carboxylé étant constitué de méthyl-2 imidazole, de méthyl-1 imidazole, de phényl-2 imidazole, d'isopropyl-2 imidazole ou d'imidazole.

2. Procédé selon 1 caractérisé en ce que la quantité de catalyseur de durcissement utilisé dans la résine polyester carboxylé est au plus égale à 2,2 % en poids par rapport au poids de la résine polyester carboxylé, la quantité d'accélérateur de durcissement étant au plus égale à 0,3 % en poids par rapport au poids de la résine polyester carboxylé.

3. Procédé selon 1 et 2 caractérisé en ce que le catalyseur de durcissement est utilisé en quantité de préférence inférieure à 0,8 % en poids et l'accélérateur de durcissement est utilisé en quantité de préférence inférieure à 0,15 % en poids par rapport au poids de la résine polyester carboxylé.





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0194904

EP 86 40 0190

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	FR-A-2 377 434 (SOCIETA ITALIANA RESINE S.P.A.) * Revendications; page 4, lignes 33-37; page 5, lignes 1-5 *	1-3	C 08 G 59/68 C 09 D 3/58 C 09 D 3/66 C 09 D 5/00
Y	FR-A-2 322 172 (NIPPON ESTER) * Revendications; page 12, lignes 16-18 *	1-3	
Y	EP-A-0 056 356 (GOODYEAR) * Revendications *	1-3	
Y	US-A-3 689 444 (N.G. WOLFE) * Revendications; colonne 4, lignes 43-64; colonne 5, lignes 73-75; colonne 6, lignes 1-23 *	1-3	
A	DE-A-2 641 108 (DEGUSSA) * Revendications *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
A	FR-A-1 391 527 (SHELL) * Résumé; page 2, colonne de droite; paragraphe 4 *	1	C 08 G C 09 D
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-05-1986	Examineur DERAEDT G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	